

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-186854

(43)Date of publication of application : 02.07.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/46  
C07C 29/19  
C07C 31/135  
C07C 31/20  
C07C 41/20  
C07C 43/196  
C07C 51/36  
C07C 62/04  
C07C 67/14  
C07C 67/283  
C07C 69/16  
// C07B 61/00

(21)Application number : 2000-386342

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.2000

(72)Inventor : YURUGI KEIJI

(54) SELECTIVE HYDROGENATION CATALYST AND METHOD FOR SELECTIVE HYDROGENATION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing alicyclic compounds by selectively hydrogenating aromatic compounds in an industrially and economically advantageous manner at good efficiency.

SOLUTION: This method comprises performing a selective hydrogenation by using a selective hydrogenation catalyst prepared by impregnating an acidic carrier with at least one member selected from the group 8-11 elements in the periodic table. The element with which the carrier is impregnated is preferably ruthenium. The carrier is preferably acidic active carbon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-186854

(P2002-186854A)

(43) 公開日 平成14年7月2日(2002.7.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-ミ-ド <sup>7</sup> (参考)
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 29/19		C 0 7 C 29/19	4 H 0 0 6
31/135		31/135	4 H 0 3 9
31/20		31/20	Z
41/20		41/20	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-386342(P2000-386342)

(22) 出願日 平成12年12月20日(2000.12.20)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 万木 啓嗣

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B

BB12B BC30A BC65A BC69A

BC70B CB02 DA08 FA02

FA08 FC04

4H006 AA02 AC11 BA23 BA55 BE20

BJ20 FC22 FE11 GN24 GP02

KA30

4H039 CA40 CB10

(54) 【発明の名称】 選択水素化反応用触媒および該触媒を用いた選択水素化反応方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的、経済的に有利で効率の良い選択水素化反応による脂環式化合物類の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸性担体に周期律表8族～11族の少なくとも1つの元素が担持されてなる選択水素化反応用触媒を用いて、選択水素化反応を行うことを特徴とする。

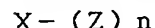
【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性担体に周期律表8族～11族の少なくとも1つの元素が担持されてなる選択水素化反応用触媒。

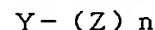
【請求項2】 前記触媒に担持される元素が、ルテニウムである請求項1記載の選択水素化反応用触媒。

【請求項3】 前記触媒の酸性担体が、酸性活性炭である請求項1または2記載の選択水素化反応用触媒。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載の触媒の存在下に、下記一般式(1)：



(式中、Xは置換基を有している芳香環を表し、nは1～6までの正数を表し、Zは水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基を表す。)で表される芳香族化合物類と水素とを反応させる事により、下記一般式(2)：



(式中、Yは置換基を有している脂環を表し、nは1～6までの正数を表し、Zは水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基を表す。)で表される脂環式化合物類を製造することを特徴とする選択水素化反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、選択水素化反応用触媒および該触媒を用いた芳香族化合物類の選択水素化反応方法に関するものである。

【0002】選択水素化反応は、香料や医薬原料として、有機合成中間体として用いられる種々の有用な脂環式化合物類の合成反応である。

【0003】

【従来の技術】従来より、芳香族化合物類の芳香環のみを選択水素化し、脂環式化合物類を製造するための触媒として、銅、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金等の水素化触媒が検討されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一般に芳香環の水素化条件は他の官能基の水素化条件よりも厳しいことから、上記従来の水素化反応用触媒では、芳香環の水素化と同時に芳香環に置換された他の官能基の水素化も起こってしまう。さらに、ベンジル位の水素化分解反応も起こるため、目的とする脂環式化合物類を経済的に得る事が困難であり、工業触媒としては不十分であった。

【0005】本発明は上記のごとき状況に鑑みてなされたものであり、選択水素化反応を効率よく行い、脂環式化合物類を経済的に製造するための触媒および選択水素化反応方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、選択水素

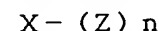
化反応を効率よく行い脂環式化合物類を経済的に製造するための触媒および効率の良い反応方法を提供するため、鋭意検討を重ねた結果、酸性担体に周期律表8族～11族の少なくとも1つの元素が担持されてなる選択水素化反応用触媒、および該触媒を用いた選択水素化反応方法によって、経済的に脂環式化合物類を製造することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】即ち、本発明は、酸性担体に周期律表8族～11族の少なくとも1つの元素が担持されてなる選択水素化反応用触媒に関する。

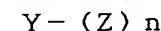
【0008】前記触媒に担持される元素が、ルテニウムであることが好ましい。

【0009】前記触媒の酸性担体が、酸性活性炭であることが好ましい。

【0010】さらに、本発明は、前記触媒の存在下に、下記一般式(1)：



(式中、Xは置換基を有している芳香環を表し、nは1～6までの正数を表し、Zは水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基を表す。)で表される芳香族化合物類と水素とを反応させる事により、下記一般式(2)：



(式中、Yは置換基を有している脂環を表し、nは1～6までの正数を表し、Zは水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基を表す。)で表される脂環式化合物類を製造することを特徴とする選択水素化反応方法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の一形態について詳しく説明する。

【0012】本発明の選択水素化反応用触媒は、酸性担体に周期律表8族～11族の少なくとも1つの元素が担持されてなる選択水素化反応用触媒である。

【0013】前記触媒の酸性担体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の金属酸化物、シリカーアルミナ等の複合酸化物、酸性活性炭、酸性ゼオライト、酸性イオン交換樹脂、酸性クレー等が挙げられる。これらの内、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニア、チタニア、酸性活性炭および酸性ゼオライトがより好ましく、酸性活性炭が特に好ましい。

【0014】前記酸性活性炭とは、活性炭を塩酸、硫酸、りん酸、過塩素酸、次亜塩素酸等の鉱酸および/またはそれらの水溶液により酸処理した活性炭である。さらに詳しくは、酸処理後、十分に水洗した後の活性炭の酸量が1mmol/g以上、好ましくは1.5mmol/g以上、より好ましくは2mmol/g以上の活性炭である。

【0015】前記酸処理方法としては、前記鉱酸および

／またはそれらの水溶液と活性炭を0～150℃、より好ましくは30～120℃、特に好ましくは50～100℃の温度範囲内で1分～5時間、より好ましくは5分～3時間、特に好ましくは10分～2時間接触させればよい。前記酸処理は、触媒調整前、触媒調整途中および触媒調整後に行う事ができる。これらのうち、酸処理を触媒調整前に行い、得られた酸性活性炭を十分に水洗し、付着している酸を除去した後に触媒調整に用いる事が好ましい。

【0016】前記酸量は、前記酸処理および水洗後の乾燥させた活性炭5gを0.1N水酸化ナトリウム水溶液20gに懸濁させ、室温で48時間攪拌した後、活性炭をろ別したる液を滴定することにより求める。

【0017】前記酸性活性炭へ変性される活性炭の原料は特に限定されるものではなく、木質、ヤシ殻、有機高分子、石油ピッチおよびもみ殻等が挙げられる。これらの中でも、木質およびヤシ殻が好ましい。

【0018】前記酸性活性炭へ変性される活性炭の原料賦活方法も特に限定されるものではなく、塩化亜鉛等の化学薬品による賦活方法および水蒸気、二酸化炭素、空気等の活性化ガスによる賦活方法等が挙げられる。これらの中でも、水蒸気による賦活方法が好ましい。

【0019】前記酸性活性炭へ変性される活性炭の性質としては、特に限定されるわけではないが、強熱残分が4%以下、好ましくは3%以下であり、メジアン径が60μm以下、好ましくは40μm以下であり、比表面積が500～3000m<sup>2</sup>/gの範囲、好ましくは600～2500m<sup>2</sup>/gの範囲、より好ましくは700～2000m<sup>2</sup>/gの範囲であり、累積細孔面積が0.2～2.0ml/gの範囲、好ましくは0.3～1.8ml/gの範囲、より好ましくは0.4～1.7ml/gの範囲であり、平均細孔径が0.2～8nmの範囲、好ましくは0.3～6nmの範囲、より好ましくは0.5～5nmの範囲である活性炭が収率の点で好ましい。

【0020】担体の状態は、特に限定されるものではなく、固定床方式、流動床方式および懸濁触媒方式等の実施する反応形態等により、粉末状、破碎状、粒子状、球状、顆粒状、繊維状および柱状等を適宜選ぶことができる。

【0021】また本発明の選択水素化反応用触媒は、周期律表8族～11族の少なくとも1つの元素が担持されてなるものであり、前記元素としては、例えば、鉄、ルテニウム、オスニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、および銀が挙げられ、これらの内、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金および銅がより好ましく、ルテニウムがさらに好ましい。前記金属原子は1種類でも良いし、2種類以上を適宜組み合わせ使用しても良い。

【0022】前記触媒における担体上に担持された前記元素の担持量としては、特に限定されるものではない

が、担体に対して0.05～30重量%、好ましくは0.1～25重量%、さらに好ましくは0.5～20重量%、特に好ましくは1～15重量%である。前記担持量の範囲が、収率の点および経済性の点で好ましい。

【0023】本発明の選択水素化反応用触媒を調製するにあたり、周期律表8族～11族元素の原料としては特に限定されるものではない。具体的には、前記元素としてルテニウムを例に挙げると、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化ルテニウム酸アンモニウム、過ルテニウム酸ナトリウム、過ルテニウム酸カリウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸カリウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、ヘキサクロロルテニウム酸アンモニウム、デカクロロ-μ-オキシニルルテニウム酸カリウム、デカクロロ-μ-オキシニルルテニウム酸ナトリウム、デカクロロ-μ-オキシニルルテニウム酸アンモニウム、ペンタクロロアクアルルテニウム酸カリウム、ペンタクロロアクアルルテニウム酸ナトリウム、ペンタクロロアクアルルテニウム酸アンモニウム、ペンタクロロニトロシルルテニウム酸カリウム、ペンタクロロニトロシルルテニウム酸ナトリウム、ペンタクロロニトロシルルテニウム酸アンモニウム、トリニトラニトロシルジアクアルルテニウム、テトラニトロヒドロキシニトロシルルテニウム酸カリウム、テトラニトロヒドロキシニトロシルルテニウム酸ナトリウム、テトラニトロヒドロキシニトロシルルテニウム酸アンモニウム、ヘキサアンミンルテニウム塩化物、ヘキサアンミンルテニウム臭化物、ヘキサアンミンルテニウム硫酸塩、ヘキサアンミンルテニウムヨウ化物、ヘキサアンミンルテニウム硝酸塩、ルテニウムレッド、クロロペンタアンミンルテニウム塩化物、プロモペンタアンミンルテニウム臭化物、ニトロシルペンタアンミンルテニウム塩化物、ニトロシルペンタアンミンルテニウム臭化物、ヒドロキシニトロシルテトラアンミンルテニウム硝酸塩、クロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムトルエン付加物、ジヒドリドテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(η-1,5-シクロオクタジエン)ルテニウム、ドデカカルボニルルテニウム、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム、ホルマトジカルボニルルテニウム等を挙げることができる。これらの内、酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、が好ましく、酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウムが特に好ましい。これらは単独でも、2種類

以上を適宜混合して用いてもよい。

【0024】前記本発明の触媒の調製方法としては、特に限定されるものではなく、前記元素の原料を用いて公知の方法で担持することにより調製することができる。具体的には、例えば、含浸法、イオン交換法、共沈法、沈着法、混練法で調整することができる。これらの内、含浸法がより好ましい。

【0025】担持された触媒は、必要に応じて還元することにより調製することができる。その還元方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法で還元することができる。具体的には例えば、気相での還元は、水素および/または一酸化炭素等の還元性ガスの気流下で処理することにより行うことができる。この場合、水素および/または一酸化炭素等の還元性ガスは、窒素、二酸化炭素、ヘリウム等の不活性ガスとの混合ガスとして用いる事もできる。また、液相での還元は、ヒドラジン、ギ酸、ギ酸ナトリウムあるいはホルムアルデヒド等の公知の還元剤と接触させることにより行うことができる。これらの内、水素を含む還元性ガスによる還元が好ましい。

【0026】本発明における選択水素化反応とは、下記一般式(1)：

$X-(Z)_n$

(式中、Xは置換基を有している芳香環を表し、nは1～6までの正数を表し、Zは水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基を表す。)で表される芳香族化合物類と水素とを反応させる事により、下記一般式(2)：

$Y-(Z)_n$

(式中、Yは置換基を有している脂環を表し、nは1～6までの正数を表し、Zは水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基を表す。)で表される脂環式化合物類を製造する反応である。

【0027】原料として用いられる一般式(1)で表される化合物は、式中のXで表される部位が置換基を有している芳香環で構成され、Zで表される部位が水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基で構成され、nが1～6までの正数である化合物であれば、特に限定されるものではない。

【0028】Xで示される置換基を有している芳香環とは、例えば炭素数1～18の直鎖状、分枝状または環状のアルキル基；炭素数1～8のハロゲン化(例えば塩素化、臭素化またはフッ素化)アルキル基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子等の置換基を有していてもよい芳香環である。

【0029】Zで示される水酸基、エーテル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基を1種以上有する有機残基とは、その構造上に水酸基、エーテル基、カルボン酸

基、カルボン酸エステル基の少なくとも1種が少なくとも1個存在する有機残基である。

【0030】前記一般式(1)で表される芳香族化合物類の代表例としては、特に限定されるものではないが、具体的には、フェノール、o-メチルフェノール、m-メチルフェノール、p-メチルフェノール、4,4'-ビフェノール等のフェノール類；ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、1-フェニルエタノール、o-メチルベンジルアルコール、m-メチルベンジルアルコール、p-メチルベンジルアルコール、o-エチルベンジルアルコール、m-エチルベンジルアルコール、p-エチルベンジルアルコール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、o-キシレングリコール、m-キシレングリコール、p-キシレングリコール、2,2'-ジヒドロキシメチルビフェニル、3,3'-ジヒドロキシメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシメチルビフェニル、2,10-ナフタレンジメタノール、3,9-ナフタレンジメタノール、3,8-ナフタレンジメタノール、2,7-ナフタレンジメタノール等のアルコール類；安息香酸、2-フェニル酢酸、2-フェニルプロピオン酸、o-ヒドロキシメチル安息香酸、m-ヒドロキシメチル安息香酸、p-ヒドロキシメチル安息香酸、o-アセトキシメチル安息香酸、m-アセトキシメチル安息香酸、p-アセトキシメチル安息香酸、2,10-ナフタレンジカルボン酸、3,9-ナフタレンジカルボン酸、3,8-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のカルボン酸類；安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、酢酸o-メチルベンジル、酢酸m-メチルベンジル、酢酸p-メチルベンジル、酢酸o-メトキシベンジル、酢酸m-メトキシベンジル、酢酸p-メトキシベンジル、酢酸1-フェニルエチル、酢酸2-フェニルエチル、o-キシレングリコールジアセテート、m-キシレングリコールジアセテート、p-キシレングリコールジアセテート、2,2'-ジアセトキシメチルビフェニル、3,3'-ジアセトキシメチルビフェニル、4,4'-ジアセトキシメチルビフェニル、2,10-ナフタレンジアセトキシメチル、3,9-ナフタレンジアセトキシメチル、3,8-ナフタレンジアセトキシメチル、2,7-ナフタレンジアセトキシメチル等のカルボン酸エステル類；等が挙げられる。これらの内、フェノール、4,4'-ビフェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、o-メチルベンジルアルコール、m-メチルベンジルアルコール、p-メチルベンジルアルコール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、o-キシレングリコール、m-キシレングリコール、p-キシレングリコール、2,2'-ジヒドロキシメチルビフェニル、3,3'-ジヒドロキシメチルビフェニル、4,4'-

ジヒドロキシメチルビフェニル、2, 10-ナフタレンジメタノール、3, 9-ナフタレンジメタノール、3, 8-ナフタレンジメタノール、2, 7-ナフタレンジメタノール、安息香酸、*o*-ヒドロキシメチル安息香酸、*m*-ヒドロキシメチル安息香酸、*p*-ヒドロキシメチル安息香酸、*o*-アセトキシメチル安息香酸、*m*-アセトキシメチル安息香酸、*p*-アセトキシメチル安息香酸、2, 10-ナフタレンジカルボン酸、3, 9-ナフタレンジカルボン酸、3, 8-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、酢酸*o*-メチルベンジル、酢酸*m*-メチルベンジル、酢酸*p*-メチルベンジル、酢酸*o*-メトキシベンジル、酢酸*m*-メトキシベンジル、酢酸*p*-メトキシベンジル、酢酸1-フェニルエチル、酢酸2-フェニルエチル、*o*-キシレングリコールジアセテート、*m*-キシレングリコールジアセテート、*p*-キシレングリコールジアセテート、2, 2'-ジアセトキシメチルビフェニル、3, 3'-ジアセトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジアセトキシメチルビフェニル、2, 10-ナフタレンジアセトキシメチル、3, 9-ナフタレンジアセトキシメチル、3, 8-ナフタレンジアセトキシメチル、2, 7-ナフタレンジアセトキシメチルが好適に用いられ、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、*o*-メチルベンジルアルコール、*m*-メチルベンジルアルコール、*p*-メチルベンジルアルコール、*m*-メトキシベンジルアルコール、*o*-キシレングリコール、*m*-キシレングリコール、*p*-キシレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシメチルビフェニル、2, 10-ナフタレンジメタノール、3, 8-ナフタレンジメタノール、酢酸ベンジル、酢酸*o*-メチルベンジル、酢酸*m*-メチルベンジル、酢酸*p*-メチルベンジル、酢酸*m*-メトキシベンジル、酢酸1-フェニルエチル、酢酸2-フェニルエチル、*o*-キシレングリコールジアセテート、*m*-キシレングリコールジアセテート、*p*-キシレングリコールジアセテート、4, 4'-ジアセトキシメチルビフェニル、2, 10-ナフタレンジアセトキシメチル、3, 8-ナフタレンジアセトキシメチルが好適に用いられる。これらは単独でも、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。本発明の選択水素化反応方法は、前記した本発明の選択水素化反応用触媒の存在下で行うものである。

【0031】前記触媒の使用量は、用いる前記一般式

(1)で表される芳香族化合物類の種類にもよるが、前記周期律表8族～11族の元素が、前記一般式(1)で表される化合物1モルに対して0.01ミリモル～1モル、好ましくは0.05ミリモル～0.1モル、さらに好ましくは0.1ミリモル～0.05モル、特に好ましくは0.5ミリモル～0.01モルの範囲内となるように使用すればよい。前記触媒の使用量の範囲が、収率の点および経済性の点で好ましい。

【0032】本発明にかかる選択水素化反応は、水素雰囲気下、水素気流下、水素加圧下で行われる。本発明に用いられる水素は、水素単独および/または水素と窒素、二酸化炭素、ヘリウム等の不活性ガスとの混合気体として供給される。

【0033】水素および/または水素を含む混合気体を反応系に供給する方法としては、反応系内の液相部または気相部の一方または両方に供給すれば良い。反応系内へ水素および/または水素を含む混合気体を供給する場合には、特に限定されるものではないが、水素分圧が0.01～20MPa、好ましくは、0.05～15MPa、より好ましくは、0.1～10MPa、特に好ましくは、0.2～10MPaの範囲内となるように供給すればよい。前記水素分圧の範囲が収率の点および経済性の点で好ましい。

【0034】本発明では特に溶媒を使用する必要は無いが、水および/または有機溶剤を使用することもできる。有機溶剤は、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、エトキシエタノール等の脂肪族アルコール類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類；クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化合物類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のカルボン酸エステル類等が挙げられる。これらの内、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチルが好ましい。これらは単独でも、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0035】上記溶媒の使用量は、一般式(1)で表される芳香族化合物類にもよるが、一般式(1)で表される芳香族化合物類の0～200重量%、好ましくは0～100重量%、さらに好ましくは0～80重量%、特に好ましくは0～70重量%の範囲内となるように使用すればよい。前記有機溶剤の使用量の範囲が収率の点および経済性の点で好ましい。

【0036】反応温度は、特に限定されるものではないが、0℃～500℃の範囲内が好ましく、20℃～400℃の範囲内がさらに好ましく、30℃～300℃の範囲内が特に好ましい。反応時間は、上記反応が完結するように原料、触媒および有機溶剤の種類や組み合わせ、使用量等に応じて適宜設定すればよい。

【0037】また反応方式は、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、回分式、半回分式および連続式等がある。

【0038】本発明にしたがって製造された選択水素化生成物は、前記触媒を使用した場合はその触媒を分離し

た後、反応溶液を精製することによって得ることができる。上記精製手段は特に限定されるものではないが、蒸留法、抽出法およびカラムクロマト法等によって分離・精製することができる。これらの方法は組み合わせて実施してもよい。これらの内、蒸留法、抽出法が特に好ましい。

【0039】上記精製工程により分離された原料、水素および溶媒は、再び反応に用いることができる。また、分離した触媒も、再び反応に用いることができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0041】実施例1（選択水素化反応用触媒Aの調製）

温度計、攪拌装置、コンデンサーおよびガス導入管を取り付けた500ml四つ口フラスコに、活性炭（強熱減分1.5%、メジアン径22.1 $\mu$ m、比表面積1250m<sup>2</sup>/g、累積細孔容積0.66ml/g、平均細孔径2.3nm、木質系、水蒸気賦活）50gを添加し、窒素気流下濃硝酸200mlを攪拌下に室温で1時間かけて滴下し、滴下終了後、還流温度まで昇温した。還流状態で2時間攪拌を続けた後、活性炭をろ別し、脱イオン水300mlで6回洗浄した。その後、減圧下60℃で12時間乾燥し、酸量3.1mmol/gの酸性活性炭を得た。

【0042】得られた酸性活性炭9.5gを300mlビーカーに添加し、脱イオン水100mlを加え懸濁させた。該懸濁液にルテニウム0.5gを含む塩化ルテニウム水溶液50mlを攪拌下添加し、40℃で24時間攪拌し、ルテニウムを酸性活性炭上に吸着させた。該ルテニウム吸着酸性活性炭をろ別し、脱イオン水100mlで3回洗浄した。その後、減圧下50℃で12時間乾燥し、ルテニウム担持酸性活性炭を得た。

【0043】得られたルテニウム担持酸性活性炭を500℃で水素/窒素混合ガス（20容量%/80容量%）にさらす事により還元処理し、選択水素化反応用触媒Aを調製した。

【0044】実施例2（選択水素化反応用触媒Bの調製）

実施例1の濃硝酸を8N硝酸水溶液300mlとした以外は実施例1と同様の操作を行い、酸量2.1mmol/gの酸性活性炭にルテニウムが担持された選択水素化反応用触媒Bを調整した。

【0045】実施例3（ベンジルアルコールの選択水素化反応例1）

温度計、攪拌装置、圧力計、およびガス導入管を取り付けた100mlの Hastelloy C 製オートクレープに、ベンジルアルコール25.0gおよび選択水素化反応用触媒A 2.0gを添加した後、オートクレープ内を窒素に

より完全に置換した。混合攪拌しながら徐々に加熱し、内温を75℃とした。

【0046】次いで、75℃での圧力が2.5MPaを維持するように水素を添加しながら4時間攪拌することにより反応を完了させた。

【0047】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGC-1700型ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製；以下「GC」という）により測定した結果、目的とするシクロヘキシルメタノールの収率は89モル%であり、選択率は91モル%であった。

【0048】実施例4（ベンジルアルコールの選択水素化反応例2）

触媒を選択水素化反応用触媒B 2.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0049】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とするシクロヘキシルメタノールの収率は87モル%であり、選択率は90モル%であった。

【0050】実施例5（p-キシレングリコールの選択水素化反応例）

芳香族化合物類をp-キシレングリコール25.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0051】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする1,4-シクロヘキサジメタノールの収率は87モル%であり、選択率は90モル%であった。

【0052】実施例6（p-メチルベンジルアルコールの選択水素化反応例）

芳香族化合物類をp-メチルベンジルアルコール25.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0053】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする4-メチルシクロヘキシルメタノールの収率は91モル%であり、選択率は91モル%であった。

【0054】実施例7（m-メトキシベンジルアルコールの選択水素化反応例）

芳香族化合物類をm-メトキシベンジルアルコール25.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0055】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする3-メトキシシクロヘキシルメタノールの収率は82モル%であり、選択率は89モル%であった。

【0056】実施例8（p-ヒドロキシメチル安息香酸の選択水素化反応例）

芳香族化合物類をp-ヒドロキシメチル安息香酸25.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0057】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的と

する4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルカルボン酸の収率は81モル%であり、選択率は90モル%であった。

【0058】実施例9（酢酸ベンジルの選択水素化反応例）

芳香族化合物類を酢酸ベンジル25.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0059】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする酢酸シクロヘキシルメチルの収率は97モル%であり、選択率は96モル%であった。

【0060】実施例10（酢酸ベンジルの選択水素化反応例2）

触媒を選択水素化反応用触媒B2.0gとした以外は、実施例9と同様の操作を行った。

【0061】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする酢酸シクロヘキシルメチルの収率は95モル%であり、選択率は95モル%であった。

【0062】実施例11（酢酸ベンジルの選択水素化反応例3）

溶媒としてテトラヒドロフラン20.0gを加えた以外は、実施例9と同様の操作を行った。

【0063】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする酢酸シクロヘキシルメチルの収率は93モル%であり、選択率は96モル%であった。

【0064】実施例12（酢酸p-メチルベンジルの選択水素化反応例）

芳香族化合物類を酢酸p-メチルベンジル25.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0065】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする酢酸4-メチルシクロヘキシルメチルの収率は98モル%であり、選択率は96モル%であった。

10

20

30

\*

\*【0066】実施例13（p-キシレングリコールジアセテートの選択水素化反応例）

芳香族化合物類をp-キシレングリコールジアセテート25.0gとし、溶媒としてシクロヘキサン20.0gを加えた以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0067】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする1,4-シクロヘキサジメタノールジアセテートの収率は89モル%であり、選択率は95モル%であった。

【0068】比較例1（ベンジルアルコールの水素化反応例）

触媒を市販品5%Ru/C乾燥品（和光純薬工業株式会社製）2.0gとした以外は、実施例3と同様の操作を行った。

【0069】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とするシクロヘキシルメタノールの収率は62モル%であり、選択率は70モル%であった。

【0070】比較例2（酢酸ベンジルの水素化反応例）触媒を市販品5%Ru/C乾燥品（和光純薬工業株式会社製）2.0gとした以外は、実施例9と同様の操作を行った。

【0071】反応終了後、反応溶液からろ過により触媒を除去した後、ろ液をGCにより分析した結果、目的とする酢酸シクロヘキシルメチルの収率は71モル%であり、選択率は75モル%であった。

【0072】

【発明の効果】本発明を用いれば、芳香族化合物類の選択水素化反応により経済的に脂環式化合物類を製造することができる。

【0073】本発明により得られる脂環式化合物類は、香料や医薬原料、有機合成中間体等に広範囲に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 C 43/196  
51/36  
62/04  
67/14  
67/283  
69/16  
// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 C 43/196  
51/36  
62/04  
67/14  
67/283  
69/16  
C 0 7 B 61/00

3 0 0

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**